

PARTIAL TRANSLATION OF JAPANESE EXAMINED PATENT
PUBLICATION (Kokoku) NO. 52-15360 (Reference 4)

Title of the Invention:

Method for Producing Heat Resistant Electrode

Publication Date: April 28, 1977

Patent Application No.: 47-54162

Filing Date: March 30, 1972

Applicant: Agency of Industrial Science and Technology

Priority Claimed: none

[SCOPE OF CLAIM FOR PATENT]

1. A process for producing a heat resistant electrode characterized in that the process comprises adding a small amount of boron oxide to a mixture of zirconia and lanthanum chromite, and then sintering the obtained mixture.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

The present invention relates to a novel heat resistant electrode mainly composed of zirconia.

A zirconia has been keenly studied as a heat resistivity electrode, especially an electrode used for magnetohydrodynamic (MHD) generation of electricity, since zirconia has a remarkable electric conductivity at a temperature of more than 1000°C, and remarkable heat resistivity and oxidation resistivity under ambient atmosphere.

Though conventional zirconia electrodes have a relatively low conductivity at a low temperature of, e.g. 100°C, the zirconia electrode of the present invention has a remarkably large conductivity even at a low temperature.

The zirconia electrode of the present invention can be produced by adding a small amount of boron oxide to a mixture of zirconia and lanthanum chromite and then sintering the obtained mixture at a temperature of 1200 to 1500°C for few minutes to few dozen minutes while pressing the mixture at a pressure of about (200 kg/cm² in a graphite mold. Lanthanum chromite in the sintered body thus produced will be reduced and the sintered body has a larger resistivity of about 100 KΩ-cm. Therefore, it required to lower the resistivity by oxidizing it. The oxidation treatment can be achieved by heating it in an oxidizing atmosphere. The temperature required for the treatment depends on oxygen partial pressure, treating period of time, etc. If the heating treatment is performed in atmosphere, a heat treatment for about 2 hours at a temperature of about 1500°C is sufficient.

The sintering can be performed in atmosphere and under atmospheric pressure, and in this case, the oxidizing treatment after sintering is not necessary.

(Attorney added underlines)

特許公報

昭52-15360

⑤ Int.Cl² 識別記号 ⑤日本分類 庁内整理番号 ④公告 昭和52年(1977)4月28日
H 02 N 4/02 100 D 0 6741-51
C 04 B 35/48 20(3) C 116 7141-41 発明の数 1

(全3頁)

1

2

⑤耐熱性電極の製造方法

②特 願 昭47-54162

②出 願 昭47(1972)5月30日

公 開 昭49-11489

③昭49(1974)1月31日

(特許法第30条第1項適用)

(1) 社団法人粉体粉末冶金協会昭和47年度春季大会(第29回講演大会) 62-27

(2) 窯業協会第10回窯業基礎討論会 618)

⑦発 明 者 小瀬三郎

京都府乙訓郡長岡町うぐいす台
170の7

同 木下実

池田市五月丘3の4の8

同 浜野義光

大津市雄琴苗鹿町985

⑦出 願 人 工業技術院長

⑦指定代理人 椎原庸

⑤特許請求の範囲

1 ジルコニア成分とランタンクロマイト成分との混合物に少量の酸化ホウ素を添加し、焼結することを特徴とする耐熱性電極の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はジルコニアを主体とする新規な耐熱性電極の製造方法に関するものである。

ジルコニアは、1000℃以上の高温でかなりの導電性を有し、かつ開放雰囲気中ですぐれた耐酸化性と耐熱性を示すために、耐熱性電極特に MHD(電磁流体)発電用の電極の素材として注目を浴びている。

ところでこれまでのジルコニア電極は、カルシア、イットリアなどのアルカリ土類金属酸化物やセリアのような希土類酸化物で安定した状態で使用されているが、この電極は100℃付近の温度においてその導電性が著しく低いので、使用に際

し上昇する表面温度を下げる目的で裏面から水冷すると電極としての本来の機能を失なうという欠点を有していた。

本発明者は低温においても導電性を失なうことのないジルコニア電極を製造するために、鋭意研究を重ねた結果、従来のジルコニア電極原料に対しランタンクロマイト成分および少量の酸化ホウ素を加え焼結すれば、ジルコニア固有の耐熱性および化学的安定性を劣化することなく、しかも低温においても極めて大きい導電性を有する電極が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明はジルコニア成分とランタンクロマイト成分との混合物に少量の酸化ホウ素を添加し、焼結することにより耐熱性電極を製造する方法を提供するものである。

本発明方法において原料として使用されるジルコニア成分はジルコニア単独でもよいが、従来のジルコニア電極の原料として用いられている安定化されたジルコニア、たとえばマグネシア、カルシア、イットリアまたは希土類酸化物などを添加することにより安定化されたジルコニアを用いるのが好ましい。通常、このジルコニア成分は、その重量当り5~40%の安定化用金属酸化物を含

有しているものが用いられる。

また、ランタンクロマイト成分としては純粋なランタンクロマイトだけでなく、その中のランタンの一部がカルシウムまたはストロンチウムで置換されたものも用いることができる。前記のジルコニア成分とランタンクロマイト成分とは、それぞれ微粉末状で50:50~70:30の重量比で混合して用いられる。焼結体の熱衝撃抵抗を高くしたい場合には、ランタンクロマイト成分を100~200メッシュ程度の電融粒の形で用いるのが有利である。

酸化ホウ素は、ジルコニア成分とランタンクロマイト成分の合計重量当り0.5~5%の割合で添

3

加される。この添加は、これを水に溶かしてジルコニア成分とランタンクロマイト成分の粉末混合物に加え、よく混練したのち乾燥することによつて行なうのが有利である。もちろん粉末状の酸化ホウ素を加えてよく混合させる方法を用いることも可能である。

このようにして調製した混合物を、次に所定の黒鉛型に充てんし、適当な圧たとえば 200 kg/cm^2 程度の圧を加えながら、 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度範囲で数分ないし数十分焼結処理する。このようにして得られる焼結体中のランタンクロマイトは還元されているため $100 \text{ K}\Omega\text{-cm}$ 程度の大きい抵抗値を示すため、酸化処理してこれを低下させる必要がある。この酸化処理は酸素雰囲気中で加熱することにより行なわれるが、この加熱温度は酸素分圧、処理時間により左右され一定しない。大気中において加熱する場合は、約 1500°C において2時間程度の処理で十分である。

焼結処理は、大気中、常圧において行なうこともできるが、この場合は焼結後の酸化処理を行なう必要はない。

本発明により得られる耐熱性電極は、低温たとえば室温においてもかなりの導電性を有するため、室温から高温までの広い温度領域で安定な性能を有する。

次に実施例によつて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例

ジルコニア 69.0 モル%、セリア 12.1 モル% およびカルシア 18.9 モル% からなる混合物を大

4

※気中 1000°C で5時間処理したジルコニア成分 70 重量部と、 $100 \sim 150$ メツシュのランタンカルシウムクロマイト ($\text{La}_{0.95}, \text{Ca}_{0.05}, \text{CrO}_3$) 電融粒 30 重量部とを混合し、これに酸化ホウ素 1 重量部を水溶添加した。

直径 10 mm の円形の孔 4 個を有する黒鉛型に上記のようにして調製した混合粉体 7 g を充てんし、ホットプレス焼結した。焼結は 1370°C の温度、 200 Kg/cm^2 の圧力のもとで20分間行なつた。その後圧力を除き、黒鉛型内で自然放冷した。このようにして相対密度 93% の焼結体を得た。次にこの焼結体の両端面に白金粉末を塗布し、大気中 1500°C において1時間加熱することにより、焼結体の酸化処理および白金粉末の焼付けを行なつた。

このようにして得た電極について、室温、 500°C 、 1000°C および 1500°C における導電率を測定しその結果を表1のNo.1として示した。

次に前記のランタンカルシウムクロマイト電融粒の代りに同じ組成をもつ 325 メツシュのランタンカルシウムクロマイト微粉末 30 重量部を用い、同じ条件で処理しかさ比重 97% の焼結体を製造した。このものを前記と同様に酸化処理および焼付け処理したのち、その導電率を測定し、その結果を表1のNo.2として示した。

次に比較のために、ランタンクロマイト成分と酸化ホウ素を含まないもの (No.3) および酸化ホウ素のみを含まないもの (No.4) を原料として前記と同様の処理を施し、得られた電極について導電率を測定して、それぞれ表1に併記した。

表 1

No.	原料組成 (重量%)			導電率 ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)			
	ジルコニア成分	ランタンクロマイト成分	酸化ホウ素	室温	500°C	1000°C	1500°C
1	70	30	1	6.76×10^{-5}	2.19×10^{-3}	2.24×10^{-2}	3.89×10^{-1}
2	70	30	1	1.35×10^{-3}	4.21×10^{-2}	1.24×10^{-1}	6.31×10^{-1}
3	100	—	—	$< 10^{-8}$	1.95×10^{-6}	7.08×10^{-4}	1.32×10^{-1}
4	70	30	—	$< 10^{-8}$	1.75×10^{-5}	1.00×10^{-2}	2.29×10^{-1}

5

この表から明らかなようにランタンクロマイト成分のみを加えると導電性は向上するが、30重量%程度の量では焼結体内でランタンクロマイトの連続相を形成しえないため、室温において依然として高抵抗を示す。さらに、酸化ホウ素を添加

6

すると低温において1000倍以上の導電率の増加がみられる。ランタンクロマイト成分に関し、電融粒を用いたものは微粉末を用いた場合よりも導電率は多少低下するが焼結体の熱衝撃抵抗は高くなる。